

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-137688

(P2001-137688A)

(43)公開日 平成13年5月22日 (2001.5.22)

(51)Int.Cl.'

B 0 1 J 8/06  
19/00

識別記号

3 0 1

F I

C 0 7 B 61/00

B 0 1 J 8/06  
19/00

3 0 0

C 0 7 B 61/00

マーク (参考)

G

3 0 1 B

C

3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 9 OL (全 14 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-264570(P2000-264570)

(71)出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(22)出願日 平成12年8月31日 (2000.8.31)

(72)発明者 松本 行弘

兵庫県姫路市網干区奥浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(31)優先権主張番号 特願平11-246057

(72)発明者 森 正勝

兵庫県姫路市網干区奥浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(32)優先日 平成11年8月31日 (1999.8.31)

(74)代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄 (外4名)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

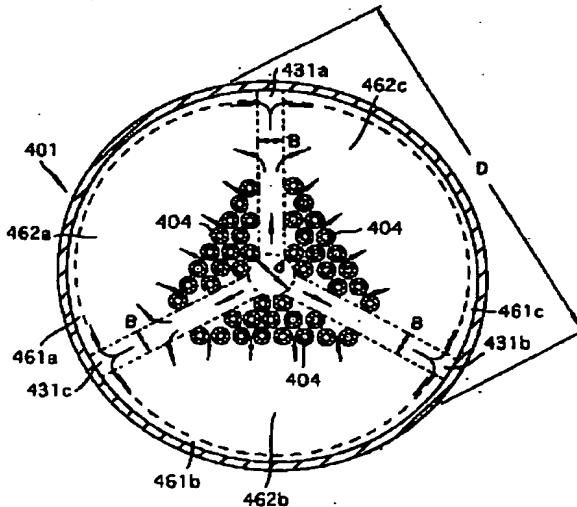
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多管式反応器

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 反応器内の熱媒の温度分布の低減およびホットスポットの発生を抑制する。

【解決手段】 複数の反応管404を内蔵し、反応器シェルに導入された熱媒の移動方向の変更が可能な邪魔板を備える反応器401において、反応管を配列しない空間部を中央に備え、外周部と中央部との間に少なくとも一つ以上の熱媒の循環通路431a～431cを有することを特徴とする多管式反応器、および前記の反応器を用いて接触気相酸化する(メタ)アクリル酸および/または(メタ)アクロレインの製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】複数の反応管を内蔵し、反応器シェルに導入された熱媒の移動方向の変更が可能な邪魔板を備える反応器において、反応管を配列しない空間部を中央に備え、外周部と中央部との間に少なくとも一つ以上の熱媒の循環通路を有することを特徴とする多管式反応器。

【請求項2】少なくとも二つ以上の循環通路で分割された各反応管領域での反応管本数の差が3%以内になるように配列することを特徴とする請求項1記載の反応器。

【請求項3】循環通路部の横断面積が、反応器横断面積に対し、0.5~5%である請求項1または請求項2記載の反応器。

【請求項4】循環通路の数が3~6である請求項1~3のいずれか1項に記載の反応器。

【請求項5】さらに、少なくとも二つ以上の環状導管を備え、前記反応器シェルに前記熱媒を供給および/または排出する請求項1~4のいずれか1項に記載の反応器。

【請求項6】さらに、循環装置を備え、熱媒を前記環状導管に供給または前記別の環状導管から熱媒を受ける請求項5に記載の反応器。

【請求項7】該反応器シェル内を反応管の長さ方向に對して2個以上の閉空間に仕切る一枚以上の遮蔽板を有することを特徴とする請求項1~6のいずれか1項に記載の反応器。

【請求項8】(メタ)アクリル酸および/または(メタ)アクロレインを接触気相酸化反応で製造するために用いられることを特徴とする請求項1~7のいずれか1項に記載の反応器。

【請求項9】請求項1~7のいずれか1項に記載の反応器を用い接触気相酸化して(メタ)アクリル酸および/または(メタ)アクロレインを製造する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、複数の反応管を内蔵し、反応器シェルに導入された熱媒(熱媒体)の移動方向の変更が可能な邪魔板を備える多管式反応器およびその反応器を用い接触気相酸化して(メタ)アクリル酸および/または(メタ)アクロレインを製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】多管式反応器では、反応管束の外側(シェル側)に熱媒を充填して循環させるとともに、反応原料を反応管内に供給して反応を遂行し、その際に発生する熱を上記熱媒により除去することで所定の反応条件を維持するものである。

【0003】図1は従来の多管式反応器の代表例を示す。図1において、プロピレンなどの反応原料と空気を混合した原料ガスは、原料ガス導入口2から反応器1に

供給され、触媒3の充填された反応管4内を流下し、反応管内で部分的に酸化されて反応生成物となった後、生成ガス排出口5より排出されている。

【0004】この時、反応熱を除去する為に反応器シェル側に充填された熱媒は、反応器のシェル側の下部に形成された環状導管12の複数の開口部から導入されて、反応原料ガスの軸方向の流れに対し向流に流され反応熱を除去した後に、環状導管10の複数の開口部より系外に排出される。なお、反応器シェル内には、邪魔板7

10 a, 7b, 7cを付設することで熱媒の流路を変え水平断面での温度差を低減し、熱媒が反応器シェル内をできるだけ均一に流れ、全反応管の温度を同程度に保てるよう構成されている。

【0005】特に、プロピレンなどの接触気相酸化では、極めて多量の発熱をともなう反応を高温で行うものであり、しばしば局所的に異常高温帯が生ずる。このため、従来の多管式反応器を用いた接触気相酸化反応では、プロピレンなどの反応原料濃度を低く抑えたり、反応温度を低下させるなどの対策がとられていたが、充分20満足できるものとはいえない。

【0006】そこで、反応器内の温度分布を少なくすることが、工業的規模での接触気相酸化反応では求められている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたものであって、反応器内の温度分布を少なくするとともに、目的生成物の収率を向上できる反応器およびその反応器を用いた(メタ)アクリル酸および/または(メタ)アクロレインの製造方法を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、複数の反応管を内蔵し、反応器シェルに導入された熱媒の移動方向の変更が可能な邪魔板を備える反応器において、反応管を配列しない空間部を中央に備え、外周部と中央部との間に少なくとも一つ以上の熱媒の循環通路を有することを特徴とする多管式反応器によって達成される。

【0009】また、本発明の目的は、前記の反応器を用いて接触気相酸化で(メタ)アクリル酸および/または(メタ)アクロレインを製造する方法によって達成される。

【0010】本発明の技術範囲は、特許請求の範囲の各請求項に記載された文言に限定されることなく、当業者がそれから容易に置き換える範囲にもよぶ。

## 【0011】

【発明の実施の形態】本発明で使用される多管式反応器は、複数の反応管を内蔵し、反応器シェルに導入された熱媒の移動方向の変更が可能な邪魔板を備え、熱媒をシェル内を循環させながら、原料ガス導入口から原料ガスを導入し、反応管内で反応を行い、生成ガス排出口から

生成物を排出する形式のものであれば特に限定されず、熱媒を導入（供給）または排出する複数のノズルを備える反応器、環状導管を備える反応器、反応器を上下のチャンバーに区切る中間管板を備える反応器などの反応器にも適用することができる。邪魔板は、穴あき円板と円板が交互に配列されたものを使うことが好ましい。穴あき円板と円板との間隔は特に制限されず、例えば反応のホットスポットが接触気相酸化反応によって異なる場合、ホットスポットの位置やホットスポットの温度変化などに応じて適宜選択することができる。反応器において、反応管を有する部分の反応器の横断面の形状としては、特に限定はされないが、円形、多角形などが例示できる。

【0012】本発明において、循環通路とは、反応器の上部管板と下部管板との間のシェル側であって、反応器の横断面において反応器の外周部と中央部との間に反応管を配列していない部分をいう。通常、循環通路は、上部管板と下部管板との間にわたっている。本願では循環通路は少なくとも一つ以上であるが、少なくとも二つ以上有することが好ましい。ここで、外周部とは、反応器の内壁と反応管（群）との間の空間部をいう。この循環通路を熱媒は、反応器内に邪魔板が存在するためほぼ水平に、反応器の外周部から中央部へまたは反応器の中央部から外周部へ、反応管の存在する反応管領域に比べて、優先的に進むことができる。循環通路が複数存在する場合に、各循環通路の幅は、同一または異なった幅でもよいが、熱媒の流量の制御の容易さの点から実質的に同一幅が好ましい。

【0013】少なくとも二つ以上の循環通路で分割された各反応管領域での反応管の本数の差が3%以内になるように、反応管を配列することが好ましい。3%を越えると、各反応管領域間での熱媒流量に分布を生じて温度分布の差が生じ、反応の制御が難しくなるために好ましくない。反応管領域での反応管の配列方法は、循環通路ができなければ特に制限されるものではなく、規則的にまたは不規則的に配列してもよい。なお、各反応管領域での反応管本数の差とは、式 $\{(\text{各反応管領域における反応管本数}) / (\text{反応管領域における平均反応管本数}) - 1\} \times 100$ の絶対値で規定される値である。

【0014】この循環通路の横断面積は、反応器横断面積の全量に対し、0.5~5%の範囲にあることが好ましい。ここで、循環通路の横断面積とは、同一幅の直線であれば、 $\{(D-d)/2\} \times B \times N$ で表される。ただし、式中、反応器胴直径（内径）をD、中央直径（中空径）をd、循環通路数をN、循環通路幅をB（ただし、 $B > (\text{反応管ピッチ}) - (\text{反応管外径})$ の関係を有する）という。反応器横断面積とは、反応器の全ての横断面積 $\{\pi/4\} D^2$ で、中央部、外周部および循環通路と反応管の存在する領域の全てをいう。循環通路の横断面積が0.5%未満であると、熱媒の循環通路

の循環量が少ないため、反応器内の熱媒の温度分布を十分になくすことができず、一方、5%を越えると、熱媒の循環通路の通過量が多すぎるため、循環通路付近の温度が低く、それ以外の部分の温度が高いという温度分布にむらが生じてしまうため好ましくない。中央直径

(d) と穴あき円板の穴径との関係は、反応管が穴あき円板の内側に存在していてもよく、中央直径が穴あき円板の穴の直径よりも小さい場合もある。

【0015】また、循環通路の数が、一反応器当たり、1以上、好ましくは2以上、さらに好ましくは3~6であることが望ましい。循環通路の数が少ないと、反応器全体にわたって熱媒が循環通路を通過する効果が必ずしも充分に得られず、反対に循環通路の数が多すぎると、通常の反応管ピッチ（反応管と反応管との距離）に近づくため、熱媒の循環通路を通過する通過量が少くなり、反応管からの熱の影響が大きいために好ましくない。

【0016】従来、熱媒の循環通路を設けない方が、熱媒は個々の反応管と接触しながら流れ、反応により発生した熱を効率よく除去でき、反応器内の温度分布を均一にできると考えられていた。しかしながら、意外にも、循環通路を設けることにより、熱媒が循環通路を短時間で通過することにより、反応器の中央部付近または外周部付近の熱媒の温度を効率的に低下（または、反応管内の温度が低い場合などには上昇）させることができ、それにより、より反応器全体の温度分布を低減できるとともに、目的生成物の収率の向上を図ることができる。

【0017】また、循環通路を除いて反応管の配列方法は従来から行われている方法を採用できるが、通常、反応管外径の1.2~1.4倍の中心間隔で保持されることが好ましい。これにより、反応により発生した発熱を熱媒を用いて容易に回収でき、スポット温度の低減にも寄与することができる。穴あき円板型邪魔板および円板型邪魔板などの邪魔板を用いる場合には、シェル中央部に反応管を配列しない空間を有することが好ましい。反応管を配列しない中央部が存在することにより、反応熱の回収に用いる熱媒を十分に流すことができ、熱媒の温度分布の低減を図ることが可能となるからである。さらに、穴あき円板型邪魔板の内側には、穴あき円板型邪魔板に支持されない反応管を配列してもよい。同様に、円板型邪魔板の外側にも、円板型邪魔板に支持されない反応管を配列してもよい。これにより、配列可能な反応管数の増加を図ることができるからである。

【0018】次に、本願発明の内容を、反応器が一室な場合において原料ガスがダウンフローで熱媒の（1）アップフローと（2）ダウンフローおよび（3）反応器を二つのチャンバーに区切った反応器を用いる場合に分けて具体的に説明する。

（1）アップフロー

本発明においては、多管式の固定床反応器で接触気相酸

化反応を行うに当たり、反応器上部より供給されて反応管内を下降する反応原料ガスに対して、熱交換用媒体（熱媒）は反応器シェル側下部から供給することにより、反応原料ガスと熱媒を向流に流す。

【0019】図2は本発明にかかる多管式反応器の代表例であつて、反応器を縦に切断して熱媒の流れを示す説明図である。図2において、反応原料と酸素含有ガスを混合した原料ガスは、原料ガス導入口202より反応器201に供給され、触媒203が充填された反応管204内を下降し、反応管内で部分的に酸化されて反応生成物となつたのち、生成ガス排出口205から排出される。

【0020】熱媒は原料ガスと向流で、下部環状導管212を介してシェル219に供給され、反応熱を回収した後にシェルの上部環状導管210から排出される。かかる環状導管212、210は反応器外に環状に配設された導管であつて、全周にわたり間欠的に連通した開口部（図示せず）を介して反応器の全周方向から均等に熱媒が供給または排出されることが好ましい。

【0021】この際、該環状導管には、熱媒が貫通する開口列を複数有することが好ましい。これを図3を用いて説明すると、例えば環状導管310は複数の開口列A1、A2等があり、各開口列の中心間隔Aは、各列毎に同一でも異なっていてもよく、50～500mm、より好ましくは100～400mm、特に好ましくは200～300mmである。該中心間隔Aが50mmを下回ると、製作が困難となり、その一方500mmを越えると反応管外に均一に熱媒を送り込むことが困難となるからである。また、各開口列における開口数は少なくとも1以上であり、図3では列A1は、開口数1個を示し、列A2は2個、列Anは4個の場合を示す。この様に各開口列に存在する開口数が異なるために、図3に示すように、隣接する開口と開口との間隔は上記中心間隔Aと一致しなくてもよい。また、開口幅Bは、該中心間隔の5～50%、より好ましくは10～40%、特に好ましくは20～30%とする。開口幅が5%を下回ると環状導管高さが高く大きくなり、その一方、50%を越えると開口部高さが低く管の広域に亘り熱媒を送り込むことが困難となるからである。さらに、開口長C／開口幅Bの値は0.2～2.0の範囲が好ましい。なお、中心間隔Aは、環状導管の全てにおいて同一である必要はなく、同様に、開口幅Bも環状導管の全てにおいて同一である必要はない。複数の開口を設けることで、より均一な熱媒の出入りが可能となるからである。開口部の形状は、特に制限されず、例えば円、長円、楕円、矩形などを例示できる。

【0022】上部環状導管210においては、上記の反応熱を回収した後の熱媒とともに、あらたな冷却された熱媒を混合して循環装置220に導入する。冷却された冷却熱媒（T1℃の供給量をW1とする）は、熱媒の供給時に同伴しているガスを気液分離器214で除去し、ノズル2

18から排出したのち、上部環状導管210に供給することが好ましい。

【0023】循環装置220に入った熱媒の一部（排出量：W1）は、その上部から反応器の系外にある熱媒槽（図示せず）に送られ、残りの熱媒は軸流ポンプまたは渦巻きポンプ等のポンプ221および／または攪拌翼を介して反応器の下部環状導管212から反応器201に供給される（T2℃の循環量W2とする）。ここで、熱媒槽に送られた熱媒は、必要によりポンプを介して熱交換器（図示せず）に送られ、そこで熱を回収され、上記冷却熱媒として再利用される。反応器の下部環状導管212に送られた熱媒は、反応熱を回収した相対的に高温の熱媒に対して冷却熱媒を混合して熱媒の温度を低下させてあるので、新たに反応管204から反応熱を回収することが可能である。熱媒は、環状導管210、212に全周にわたり間欠的に連通した開口部を介して、シェル219の全周方向から均等に供給または排出されることが好ましい。環状導管210、212を設けると、シェル219の全周から熱媒を排出または供給できることから、シェル219内の熱媒の温度の偏りを低減できるので好ましい。環状導管は、上部および下部の一組だけでなく、さらに設けてもよい。

【0024】シェル219内において、熱媒は穴あき円板と円板が交互に配置された環状型邪魔板207c、207b、207aに沿って進行する。例えば、熱媒は、シェル219外周部全体から中央部におよそ水平に進み、穴あき円板207cの設置されたところでは、その中央部を通過して上昇し、その後、中央部から外周部全体におよそ水平状態で向かい、さらに、円板207bの設置されたところでは、シェル219の外周部を通過して上昇し、その後外周部全体から中央部におよそ水平に進む。この方法が繰り返される。穴あき円板と反応器との間に隙間があつてもよいが、シェル219内の熱媒の温度分布を低減する目的からは隙間をなくすことが好ましい。

【0025】反応器201のシェル上部にガスが蓄積した場合には、該ガスの存在によって熱の除去が不十分になつたり、熱媒温度の偏りが生ずるため、ガス排出導管216を利用して蓄積したガスをノズル（図示せず）などから排除することが好ましい。

【0026】反応熱を回収した熱媒の排出は、反応器の上部管板206aの上まで押し上げた後に、例えば循環装置220の上部から反応器外部に抜き出すことで、反応器シェル内の熱媒の満液状態を確保することができる。

【0027】循環通路を備える効果は、図4（図2のI-V-IV線に沿う横断面図を示す）に示されるように、熱媒は反応器401中央部から外周部461a、b、cに向かっておよそ水平に流れるが、循環通路431a、431b、431cを流れる熱媒は反応管領域462a、b、cを流れる熱媒と比較すると外周部に到達する時間が短い。すなわち、反応管領域を流れる熱媒は、それぞれの反応管404と接触し反応で生じた熱を回収しながら徐々に高温にな

って外周部に到達する。それに対し、循環通路431a, 431b, 431cを通る熱媒は、反応管404との接触が少ないため、反応熱の回収が少なく、相対的に短時間で、相対的に低温で外周部に到達することができる。そのため、外周部において、循環通路431a, 431b, 431cを経由した相対的に低温の熱媒が円周方向に移動し、反応管と接触を繰り返して到着した相対的に高温の熱媒と混合して同一横断面における温度を均一化できる。

【0028】上記の例は、熱媒が反応器401の中心から外周部に流れる場合について説明したが、熱媒が逆に反応器401の外周部全体から中央部に流れる場合について説明する。循環通路を流れる熱媒は、反応管領域を流れる熱媒と比較すると中央部に到達する時間が短い。すなわち、反応管領域を流れる熱媒は、それぞれの反応管と接触しながら反応で生じた熱を回収しながら徐々に高温になって中央部に到達する。循環通路を流れる熱媒は、反応管404との接触が少ないため、相対的に短時間で、相対的に低温で中央部に到達する。そのため、中央部においては、循環通路を流れた相対的に低温の熱媒と反応管領域を流れた相対的に高温の熱媒が混合し、熱媒の流れ方向における温度を均一化できる。ひいては、ホットスポットの低減にも貢献できる。

【0029】循環通路部を流れる熱媒の流量は、特に制限はされないが、反応器シェル内に流れる全流量に対し、通常、2～30%、好ましくは5～20%となるように、循環通路部横断面積を決定することが望ましい。

【0030】また、原料ガス温度が、反応器入口部熱媒の温度より低い場合には、反応を開始する温度に達するまで熱媒温度がガスの昇温に使われて低下する。そのため、循環通路を流れる熱媒は、相対的に高温で中央部に到達し、他方、反応管領域を流れる熱媒はそれぞれの反応管と接触しガスの昇温に必要な熱を奪われながら徐々に低温になって中央部に到達する。これらの熱媒が中央部において混合され、上記と同様に熱媒の流れ方向における温度を均一化できる。

【0031】なお、上記のT2(反応器入口温度) - T1(冷却熱媒温度) = 15～150°C、かつ、W1/W2 = 2～40%に設定すると、反応器入口部外周部(下部環状導管)の熱媒温度の偏りを減少でき、均一な温度で反応器シェル内部に供給することが可能であることから、より好ましい。

## (2) ダウンフロー

反応原料ガスを反応器上部から、(1)と同様に、供給して接触気相酸化反応を行う際に、熱媒も反応管シェル側上部より供給し、反応原料ガスと熱媒を並流で流す。

【0032】図5は、本発明にかかる多管式反応器の代表例を示す概略断面の説明図であり、501は反応器、502は原料ガス導入口、503は触媒、504は反応管、505は生成ガス排出口、506aは上部管板、506bは下部管板、507a、507b、507cは邪魔板、509はシェル、540は熱媒

排出装置、541は熱媒排出口、542は熱媒排出ポート、543はノズル、551は冷熱媒導入管、552は熱媒排出管、553はポンプ、554は熱媒導入管を示す。

【0033】反応原料と空気などを混合した原料ガスは、原料ガス導入口502より反応器501に供給されて、触媒503の充填された反応管504内を流下し、反応管内で酸化されて反応生成物となった後、生成ガス排出口505により排出される。

【0034】反応熱を回収した後の熱媒の一定量は、反応器下部の熱媒排出口541より抜き取られて、反応器の上部管板506aの上方に配設された熱媒排出ポート542を介してノズル543から系外に排出される。

【0035】熱媒排出ポートにより系外に排出された熱媒と同量の冷熱媒が、冷熱媒導入管551より供給される。これにより、反応器シェル内部での熱媒の満液状態が確保される。上記冷熱媒と、熱媒排出管552より回収された熱媒は、軸流ポンプまたは渦巻きポンプ等のポンプ553および/または攪拌翼により混合されながら、上方に汲み上げられ熱媒導入管554から反応器内に供給される。上記冷熱媒の供給量W1、供給温度T1は、上記(1)と同様な範囲になるように訂正し、経時的な触媒劣化に伴う反応温度の上昇にしたがって適宜調整すればよい。

【0036】なお、熱媒の反応シェル側への供給およびシェル側からの排出は、反応器の上部及び下部の外周部に環状導管510、512各々配置され、全周に亘り間欠的に連通した開口部を介して、反応器の全周方向から均等に熱媒が供給または排出されることが望ましい。

【0037】反応管の配列は、実質的に図4に示されているものと同じであり、反応器内の熱媒の温度の偏りを防ぎ、ホットスポット温度の発生を抑制することもできる。

【0038】また、熱媒の反応器外部への抜き取り方法としては、反応器シェル内部での熱媒による満液状態が確保できればよいので、必ずしも上部管板506aまで押し上げた後に、抜き取る必要はなく、反応器シェル側下部の熱媒排出口541、またはその前後に背圧付き手段を配設することで反応器を流下する熱媒に十分な背圧を付与して、満液状態を確保してもよい。上記背圧付手段としては、抵抗オリフィス、弁、熱交換器等が例示できる。

【0039】更に、熱媒をシェルの上部から下部に流す方法を採用する場合、熱媒の供給時に同伴して導入されたガスが反応器シェル側内部に溜まりやすい。このシェル側内部に貯まるガスについては、シェル内部より反応器外周に施した配管及び中央部まで差し込んだ配管を介して、熱媒排出ポートや熱媒循環装置の上方空間部に抜き出すことが好ましい。この様なガス抜き出し用の導管により、反応器内での除熱を不均一にして異常反応を引き起こす要因となるシェル内部のガス溜まりの生成を防

止することができる。

【0040】例えば、図5に示すように、反応器のシェル上部に配設したガス排出用導管544を反応器上部管板面の上部に位置する熱媒排出ポート542に連通しガス排出口545より排出するか、ガス排出用導管555を熱媒循環装置550の上方空間部に連通させノズル556より排出すればよい。

【0041】図6はガス排出用導管の配設例を示したものであり、シェル609上部の外周に溜まるガスに関しては、例えば、657のように上部管板606aに流路を形成して、反応器外に導通させてもよく、シェル609上部の中央部に溜まるガスに関しては、上部管板606aの直下にガス排出用導管644を配設すればよい。また中央部のガスを抜くガス排出用導管744は、図7(a)に断面を示すように円筒パイプであってもよく、また図7(b)に示すように半割パイプであってもよい。後者の半割パイプの場合、上部管板706aへの溶接が容易であり、ガスも抜きやすいので好ましい。

【0042】以上、原料ガスのダウンフローについて説明したが、アップフローの場合についても同様に本発明を適用できる。熱媒の流れ方向における温度が均一化できれば、原料ガス、熱媒のアップフロー、ダウンフロー(向流、並流)は、特に制限はなくホットスポット温度の発生を抑制でき、目的生成物の収率の向上、触媒寿命の長期化が図ることができる。

(3) 反応器を二つのチャンバーに区切った反応器  
図8は本発明の反応器の縦断面の一例を示す説明図であって、反応器は二つのチャンバーA、Bを有する。横断面形状が円形の反応器801の内部に多数の反応管804が装填されており、各反応管はそれらの上端で上部管板807aに、それらの下端で下部管板807bに、括管法または溶接などの公知の方法で固着されている。また、反応器801の中央部においては、反応管804を配設せずに熱媒の下から上への通路を設けて熱媒の移動を効率的に行なうことが好ましい。さらに、反応器801のシェル側は、反応管804の上端および下端のほぼ中間位置にある中間管板808で上下に仕切られ、二つのチャンバーA、Bが構成されている。

【0043】図9は、反応管と中間管板との断面の拡大説明図である。反応管904と中間管板908とは、加熱、冷却による伸び縮みを考慮すると、鋼鉄などの同一材料で構成することが好ましい。

【0044】図8のチャンバーA、Bには、それぞれ熱媒を横方向に分散させて横方向の温度分布を低減させるため、例えば、穴あき円板817a、817b、円板818a、818bおよび穴あき円板819a、819bが交互に設けられている。

【0045】反応管804には、触媒を固定床として利用し、反応目的に応じて触媒を充填してよく、例えば、プロピレン含有ガスを二段接触気相酸化してアクリル酸を

製造するには、上流側触媒として、プロピレンを含有する原料ガスを気相酸化してアクリレインを製造するため一般に使用される酸化触媒を使用することができる。同様に、下流側触媒についても特に制限はなく、二段階接触気相酸化法により上流側で得られる主としてアクリレインを含む反応ガスを気相酸化してアクリル酸を製造するために一般的に用いられている酸化触媒を用いることができる。

【0046】10 上流側触媒としては前記アクリル酸製造用の前段触媒を、下流側触媒としては前記アクリル酸製造用の後段触媒を用いることができる。

【0047】なお、上流側触媒層および下流側触媒層を構成する触媒は、それぞれ単一な触媒である必要はなく、例えば活性の異なる複数種の触媒を用いて順に充填し、または必要により触媒の一部を不活性担体などの不活性材料で希釈してもよい。下記に述べるその他の触媒についても同様である。

【0048】20 また、触媒の形状についても特に限定されず、ラシヒーリング状、球状、円柱状、リング状などとすることことができ、成形方法も担持成形、押し出し成形、打錠成形などを用いることができ、更に耐火用担体にこれらの触媒物質を担持させた形態のものも有用である。

【0049】触媒を充填する前に、反応管804下端に触媒の落下防止用に金網や受器814が設置される。触媒の充填前に必要により反応に不活性な耐火物を充填し、上流側触媒を反応管804に充填する。次に、下流側触媒を充填する。上流側触媒と下流側触媒との間には、反応に不活性な耐火物を充填してもよい。

【0050】30 図8においては、触媒の充填は図面を見やすくするために省略してある。図9は1本の反応管に関する触媒の充填例の一例を示す概略断面図である。図9において、Bチャンバー領域の下部に不活性耐火物922、上流側触媒921、その上部から中間管板908を経由してAチャンバー領域まで不活性耐火物922、残りのAチャンバー領域に下流側触媒923を充填されている。例えば、Bチャンバーの温度がAチャンバーよりも高い場合、原料ガスは上流側触媒921で部分酸化したのち、不活性耐火物922の部位で冷却され、その後、下流側触媒923の部位で冷却された温度を維持してさらに部分酸化して目的生成物を生成する。すなわち、Aチャンバー領域において、不活性耐火物922の部位が冷却層に、下流側触媒923が反応層に相当することとなる。

【0051】不活性耐火物としては、 $\alpha$ -アルミナ、アランダム、ムライト、カーボランダム、ステンレススチール、炭化珪素、ステアタイト、陶器、磁器、鉄および各種セラミックなどを挙げることができる。

【0052】50 不活性耐火物は、例えば粒状であり、不活性耐火物層全体にわたり必ずしも均一に充填されている必要はないが、反応ガスの効果的な冷却のためには、不活性耐火物層全体にわたり、実質的に均一に充填するこ

とが好ましい。粒状以外の形状の不活性耐火物の場合も同様である。

【0053】不活性耐火物層の作用機能の一つは、Aチャンバー温度がBチャンバー温度より低い場合、上流側触媒からの生成物含有ガスを急冷して下流側触媒層における酸化反応に好適な温度範囲までに反応ガスの温度を調整させる点にある。このため、不活性耐火物層は、上記のような作用機能を十分に発揮できる程度の長さを有するように設ける必要がある。

【0054】したがって、本発明においては、不活性耐火物層は上流側触媒層からの反応ガスを下流側触媒層に適した温度まで冷却するに十分な長さとし、しかも上流側触媒層の出口部の触媒および下流側触媒層の入口部の触媒がともに中間管板からの熱影響を実質的に受けないように配置する。本発明では、チャンバー間の熱媒移動が緩和され、熱影響が少なくできるため、不活性耐火物層の長さを短縮することもできる。したがって、触媒層を充填した反応管の長さ、すなわち反応器の長さを短縮することも可能である。

【0055】具体的には、不活性耐火物層の長さを、不活性耐火物層から下流側触媒層に入る反応ガスの温度、すなわち下流側触媒層入口部における反応ガスの温度が、(熱媒を原料または生成ガスと並流で流す場合に、熱媒入口温度 + 15°C) 以下となるように、冷却用に十分な長さとすればよい。

【0056】不活性耐火物層の他の作用機能は、上流側反応層からの反応ガスが通過する際に、反応ガス中に含まれる不純物、例えばアクリル酸の製造の場合、上流側触媒から昇華したモリブデン成分、副生物としてのテレフタル酸などの高沸点物などの付着による圧力損失の防止のほかに、これら不純物が直接下流側触媒層に入り、その触媒性能の劣化を防止する点にある。この作用機能のみのためには、不活性耐火物の空隙率を低くすればよいが、あまり低くすると圧力損失が大きくなつて好ましくない。したがって、本発明においては、不活性耐火物層の空隙率を、通常、40~99.5%、好ましくは45~99%とする。なお、本発明の「空隙率」とは、下記式により定義される：

$$\text{空隙率} (\%) = \{ (X - Y) / X \} \times 100$$

ここで、

X : 不活性耐火物層の容積、

Y : 不活性耐火物の実容積(実容積とは、例えばリングの場合には、その中央空間部を除いた実体容積を意味する)。

【0057】上記空隙率が40%未満の場合には圧力損失が大きくなり、一方、99.5%を越えると不純物の捕捉機能の低下とともに反応ガスの冷却機能も低下して好ましくない。

【0058】不活性耐火物は原料ガスの予熱のために上流側触媒の入口部に挿入すれば、生成物の収率の向上に

つながることから好ましい。

【0059】図8において、反応の原料ガスは、反応器801の下部から供給し、触媒に接触させ生成物を得て、生成物を含むガスを反応器上部から排出する。反応ガスの供給方法は、触媒の充填順序を変更することで、反応器の上部から供給することも可能である。

【0060】チャンバーAでは、反応器シェル821の外周に設けられた、反応器シェル821と導通する複数の開口部を備える環状導管809aの熱媒導出口812aから排出された熱媒は、熱交換器815aにより冷却される。冷却された熱媒は渦巻きポンプ、軸流ポンプなどの公知のポンプ816aを利用して、熱媒入口811aを経て、反応器シェル821の外周に設けられた、反応器シェル821と導通する複数の開口部を備える環状導管810aから反応器801のチャンバーAに導入される。反応器801内では、熱媒は反応器の内周部のほぼ全周からシェル821内に入り、反応管804束と接触しながら、反応が発熱反応の場合には発生した熱を回収しながら、反応器の中心に向かい、穴あき円板819aの穴あき部で上昇する。さらに、熱媒は円板に沿ってほぼ水平に、上記と同様に反応管804束と接触しながら反応熱を回収して、反応器内周部のほぼ全域に向かって進み、円板818aの外周部で上昇する。以下、この方法を繰り返して反応器シェル821の外周に設けられた環状導管809aに進む。穴あき円板と反応器との間に隙間があつてもよいが、反応器内の熱媒の温度分布を低減する目的からは隙間をなくすることが好ましい。

【0061】チャンバーBにおいても、チャンバーAと同様に熱媒が循環する。熱媒の循環方法は、必要により、A Bのいずれか又は双方を逆方向で循環させることも可能である。しかし、ポンプ816a bを保護する点から、熱媒が熱交換器815a bを経て相対的に低温になつた後に、ポンプ816a bを通過することが好ましい。チャンバーAで用いられているものには番号の終わりにaを、チャンバーBで用いられるものには番号の終わりにbを付してあるが、番号が同じであれば同一の機能、用途を示す。

【0062】なお、本発明で使用しうる熱媒としては、一般的に熱媒に用いられている溶融塩やダウサム等のフェニルエーテル系熱媒等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0063】このような反応器は、接触気相酸化反応、例えば、プロピレンからアクロレイン；イソブチレン、 $\alpha$ -ブタノールおよびメチル- $\alpha$ -ブチルエーテルの少なくとも一つからメタクロレン；ベンゼンから無水マレイン酸；ブタンから無水マレイン酸；キシレンおよび/またはナフタレンから無水フタル酸；アクロレインからアクリル酸；メタクロレンからメタクリル酸の製造に好ましく、特に(メタ)アクリル酸および/または(メタ)アクロレンの製造に好適である。

【0064】本発明でプロピレン含有ガスを二段接触気相酸化反応してアクリル酸を製造するには、例えば上流側触媒として、プロピレンを含有する原料ガスを気相酸化してアクリレインを製造するに一般的に使用される酸化触媒を使用することができる。同様に、下流側触媒についても特に制限はなく、二段階接触気相酸化法により上流側によって得られる主としてアクリレインを含む反応ガスを気相酸化してアクリル酸を製造するに一般的に用いられる酸化触媒を用いることができる。

【0065】上流側触媒としては、一般式 $Mo_a - Bi_b - Fe_c - Ad - Be - Cf - Dg - Ox$  (式中、 $Mo$ 、 $Bi$ 、 $Fe$ はそれぞれモリブデン、ビスマスおよび鉄を表し、 $A$ はニッケルおよびコバルトから選ばれる少なくとも1種の元素を表し、 $B$ はアルカリ金属およびタリウムから選ばれる少なくとも1種の元素を表し、 $C$ はリン、ニオブ、マンガン、セリウム、テルル、タングステン、アンチモンおよび鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を表し、 $D$ はケイ素、アルミニウム、ジルコニウムおよびチタニウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、 $O$ は酸素を表し、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $g$ および $x$ は、それぞれ $Mo$ 、 $Bi$ 、 $Fe$ 、 $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $D$ および $O$ の原子比を表し、 $a = 12$ としたとき、 $b = 0$ 、 $1 \sim 10$ 、 $c = 0$ 、 $1 \sim 10$ 、 $d = 2 \sim 20$ 、 $e = 0$ 、 $0.01 \sim 5$ 、 $f = 0 \sim 5$ 、 $g = 0 \sim 30$ であり、 $x$ は各元素の酸化状態により定まる値である)で示されるものが例示できる。

【0066】また、下流側触媒としては、一般式 $Mo_a - Vb - Wc - Cu_d - Ae - Bf - Cg - Ox$  (式中、 $Mo$ はモリブデン、 $V$ はバナジウム、 $W$ はタングステン、 $Cu$ は銅、 $A$ はアンチモン、ビスマス、スズ、ニオブ、コバルト、鉄、ニッケルおよびクロムから選ばれる少なくとも1種の元素を表し、 $B$ はアルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムから選ばれる少なくとも1種の元素を表し、 $C$ はケイ素、アルミニウム、ジルコニウムおよびセリウムから選ばれた少なくとも1種の元素を表し、 $O$ は酸素を表し、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $g$ および $x$ は、それぞれ $Mo$ 、 $V$ 、 $W$ 、 $Cu$ 、 $A$ 、 $B$ 、 $C$ および $O$ の原子比を表し、 $a = 12$ としたとき、 $b = 2 \sim 14$ 、 $c = 0 \sim 12$ 、 $d = 0$ 、 $1 \sim 5$ 、 $e = 0 \sim 5$ 、 $f = 0 \sim 5$ 、 $g = 0 \sim 20$ であり、 $x$ は各元素の酸化状態により定まる値である)で示されるものが例示できる。

【0067】本発明でイソブチレン、 $t$ -ブタノール、メチル- $t$ -ブチルエーテルを二段接触気相酸化反応でメタクリル酸を得る場合に使用する触媒としては、例えば上流側触媒としてイソブチレン等を含有する原料ガスを気相酸化反応してメタクロレインを製造するに一般的に使用される酸化触媒を使用することができる。同様に、下流側触媒についても特に制限はなく、二段階接触気相酸化法により上流側によって得られる主としてメタ

クロレインを含む反応ガスを気相酸化してメタクリル酸を製造するに一般的に用いられている酸化触媒を用いることができる。

【0068】具体的には、上流側触媒として、一般式 $Mo_a - Wb - Bi_c - Fed - Ae - Bf - Cg - Dh - Ox$ で表されるものが好ましい (式中、 $Mo$ 、 $W$ 、 $Bi$ はそれぞれモリブデン、タングステンおよびビスマスを表し、 $Fe$ は鉄を表し、 $A$ はニッケルおよび/またはコバルトを表し、 $B$ はアルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムから選ばれる少なくとも1種の元素を表し、 $C$ はリン、テルル、アンチモン、スズ、セリウム、鉛、ニオブ、マンガンおよび亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を表し、 $D$ はシリコン、アルミニウム、チタニウムおよびジルコニウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を表し、 $O$ は酸素を表す。また、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $g$ 、 $h$ および $x$ は、それぞれ $Mo$ 、 $W$ 、 $Bi$ 、 $Fe$ 、 $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $D$ および $O$ の原子数を表し、 $a = 12$ としたとき、 $b = 0 \sim 10$ 、 $c = 0$ 、 $1 \sim 10$ 、 $d = 0$ 、 $1 \sim 20$ 、 $e = 2 \sim 20$ 、 $f = 0$ 、 $0.01 \sim 10$ 、 $g = 0 \sim 4$ 、 $h = 0 \sim 30$ 、および $x$ は各々の元素の酸化状態によって定まる数値をとる。)

また、下流側触媒は、モリブデンおよびリンを主成分として含有する1種または2種以上の酸化物触媒であれば、特に限定はされないが、たとえば、リンモリブデン酸系ヘテロポリ酸あるいはその金属塩が好ましく、一般式 $Mo_a - Pb - Ac - Bd - Ce - Df - Ox$ で表されるものが好ましい。(式中、 $Mo$ はモリブデンを表し、 $Pb$ はリンを表し、 $A$ はヒ素、アンチモン、ゲルマニウム、ビスマス、ジルコニウムおよびセレンからなる群の中から選ばれた少なくとも1種の元素を表し、 $B$ は銅、鉄、クロム、ニッケル、マンガン、コバルト、スズ、銀、亜鉛、パラジウム、ロジウムおよびテルルからなる群の中から選ばれた少なくとも1種の元素を表し、 $C$ はバナジウム、タングステンおよびニオブからなる群の中から選ばれた少なくとも1種の元素を表し、 $D$ はアルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムからなる群の中から選ばれた少なくとも1種の元素を表し、 $O$ は酸素を表す。また、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f$ および $x$ はそれぞれ $Mo$ 、 $Pb$ 、 $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $D$ および $O$ の原子比を表し、 $a = 12$ と固定した時、 $b = 0$ 、 $5 \sim 4$ 、 $c = 0 \sim 5$ 、 $d = 0 \sim 3$ 、 $e = 0 \sim 4$ 、 $f = 0$ 、 $0.1 \sim 4$ および $x$ は各々の元素の酸化状態により定まる数値である。)

また、触媒の形状についても特に限定されず、球状、円柱状、円筒状などとができる、成形方法も担持成形、押し出し成形、打錠成形などが採用でき、更に耐火用担体にこれらの触媒物質を担持させた形態のものも有用である。

【0069】プロピレンやイソブチレンの分子状酸素による気相接触酸化反応の条件は、従来公知の方法で行う

ことができる。例えばプロピレンを例にとれば、原料ガス中のプロピレン濃度は3～15容量%、プロピレンに対する分子状酸素の比は1～3であり、残りは窒素、水蒸気、酸化炭素、プロパンなどである。

【0070】分子状酸素の供給源としては空気が有利に用いられるが、必要により酸素富化空気、純酸素を用いることもでき、ワンパス法あるいはリサイクル法が用いられる。反応温度は250℃～450℃、反応圧力は常圧から5気圧、空間速度5.00～3000h<sup>-1</sup> (STP) の範囲で行うことが好ましい。

【0071】また、イソブチレンの気相接触酸化反応の場合には、原料ガス中のイソブチレン濃度は1～10容量%、イソブチレンに対する分子状酸素の濃度は3～20容量%であり、水蒸気を0～60容量%、残りは窒素、水蒸気、酸化炭素などである。分子状酸素の供給源としては空気が有利に用いられるが、必要により酸素富化空気、純酸素を用いることもできる。反応温度は、250～450℃、反応圧力は常圧から5気圧、空間速度3.00～5000h<sup>-1</sup> (STP) の範囲で行うことが好ましい。

【0072】次いで、アクリル酸を生成させるために上記酸化物触媒（下流側触媒）をシェル内の管東部の各管に充填した熱交換型多管式第2反応器内に、前記の上流側反応で得られたアクリレイン含有ガスに必要に応じて2次空気、2次酸素または水蒸気を追加してなる混合ガスを、反応温度（反応器熱媒温度）100～380℃、好ましくは150～350℃および空間速度3.00～5,000h<sup>-1</sup> (STP) で供給し、下流側反応させて、アクリル酸を得るようにする。

【0073】また、メタクリル酸を生成させるためにモリブデンおよびリンを含有する酸化物触媒（下流側触媒）をシェル内の管東部の各管に充填した熱交換型多管式第2反応器内に、前記の上流側反応で得られたメタクリレイン含有ガスに必要に応じて2次空気、2次酸素または水蒸気を追加してなる混合ガスを、反応温度（反応器熱媒温度）100～380℃、好ましくは150～350℃および空間速度3.00～5,000h<sup>-1</sup> (STP) で供給し、下流側反応させて、メタクリル酸を得るようにする。

【0074】なお、本発明の反応器を用いて、ベンゼンまたはブタン含有ガスを原料ガスとして公知の触媒及び反応系によって無水マレイン酸を、キシレンおよび/またはナフタレン含有ガスを原料ガスとして公知の触媒及び反応系によって無水フタル酸を製造することもできる。

## 【0075】

【実施例】以下、本発明の望ましい実施例を具体的に説明する。ただし、それによって本発明はそれらの実施例のみに限定されるものでないことはいうまでもない。

## 【0076】実施例1

図2、4は本願発明の一実施態様である反応器を示す図面である。下記表1には、反応器の特性を示す。ここで、3個の反応管領域の反応管の本数はそれぞれ、2123:2123:2123であり、反応管の差は0%であった。循環通路の横断面積は、反応器横断面積に対し、2.4%であった {式=100×[((3400-500)/2)(50)(3)]/(π/4·(3400)<sup>2</sup>)}。

【0077】かかる反応器の反応管にアクリレインから主としてアクリル酸を得る触媒を9.4m<sup>3</sup>充填し、アクリレイン5volum-%、酸素5volum-%、水蒸気17volum-%、窒素等73volum-%からなる原料ガスを触媒接触時間が2.5秒となるように投入した。なお、ここで用いた触媒は、一般に知られている方法に準じて下記組成物（酸素を除く）で表される触媒を調製した：

M<sub>0.12</sub>V<sub>0.1</sub>W<sub>1.2</sub>C<sub>0.2</sub>S<sub>0.2</sub>。

【0078】この触媒は、次の方法で得た：純水500L（リットル）を加熱、攪拌しながらモリブデン酸アンモニウム100kg、パラタングステン酸アンモニウム12.7kgおよびメタバナジン酸アンモニウム27.6kgを添加・溶解させた。この液に、別に硝酸銅25kgおよび三酸化アンチモン1.4kgを純水50Lに添加した液を加えた。更に、この混合液に平均粒径5mmのシリカーアルミナ担体350kgを加え、蒸発乾固させて触媒成分を担体に担持させた後、400℃で6時間焼成して触媒を得た。これを繰り返すことで所定の触媒量を得た。

【0079】また、シェル側に硝酸カリウム50重量%、亜硝酸ナトリウム50重量%からなる熱媒を入口温度270℃で2700m<sup>3</sup>/hの軸流ポンプで循環させた。上部および下部の環状導管の開口部の数はそれぞれ50個であった。そのさい、T<sub>1</sub>=220℃、T<sub>2</sub>=270℃、W<sub>1</sub>=8.1m<sup>3</sup>/h、W<sub>2</sub>=2700m<sup>3</sup>/hであった。

【0080】同一高さにおける熱媒水平方向の温度差最大値は2℃であった。反応の結果、アクリレイン反応率は99.2%、アクリル酸選択率は95.1%であった。

## 【0081】

【表1】

	実施例1	比較例1
反応管 長さ／ピッチ* (mm)	3500/38	←
反応管 内径／外径 (mm)	25/29	←
反応管 本数	6369	←
反応器 洞径 (mm)	3400	←
中空径 (mm)	500	←
穴あき円板型邪魔板径 (mm)	1300	←
円板型邪魔板径 (mm)	9000	←
循環通路 数	3	0
循環通路幅 (mm)	50	0

## 【0082】\*) 正三角形配列

## 比較例1

循環通路がない以外は、実施例1と同じ反応器、同一条件で実施した。

【0083】同一高さにおける熱媒水平方向温度差の最大値は5℃であった。

【0084】反応の結果、アクリレイン反応率は9.9.0%、アクリル酸選択率は9.2.8%であった。

## 【0085】実施例2

図8に示すような、1本の反応管の長さが6500mm、内径25mm、外径29mmの鋼鉄製の反応管6369本を有し、中間管板がその中間の高さにある豊型多管式反応器を用いて、プロピレンの酸化によるアクリル酸の合成を行った。原料ガス組成は、プロピレン7.0容量%、酸素12.6容量%、水蒸気10.0容量%、窒素などからなる不活性ガス70.4容量%であった。

【0086】図8、9は本願発明の一実施態様である反応器を示す図面である。下記表1には、反応器の特性を示す。ここで、3個の反応管領域の反応管の本数はそれぞれ、2123:2123:2123であり、反応管の差は0%であった。循環通路の横断面積は、反応器横断面積に対し、2.4%であった(式=  $100 \times [((3400 - 500) / 2) (50) (3)] / (\pi / 4 \cdot (3400)^2)$  )。

【0087】上流側触媒は、一般に知られている方法に準じて下記組成物(酸素を除く)で表される触媒を調製した:

Mo<sub>12</sub>, Bi<sub>1.2</sub>, Fe<sub>1.2</sub>, Co<sub>5</sub>, W<sub>0.5</sub>, Si<sub>1</sub>, K<sub>0.06</sub>。

【0088】この触媒は、次の方法で得た:純水150L(リットル)を加熱攪拌しながらモリブデン酸アンモニウム100kg、パラタンクスチレン酸アンモニウム

6.3kgを溶解した。この液に、別に硝酸コバルト6.7kgを100Lの純水に、硝酸第二鉄22.9kgを30Lの純水に、硝酸ビスマス27.5kgを濃硝酸6Lを加えた純水30Lに溶解させた後、混合して調製した硝酸塩水溶液を滴下した。引き続き、20質量%シリカゾル溶液14.2kgおよび硝酸カリウム0.2

kgを1.5Lの純水に溶解した溶液を加えた。このようにして得られた懸濁液を加熱攪拌して蒸発乾固した後、乾燥粉碎した。得られた粉体を直径5mmの円柱状に成型し、460℃で6時間空気流通下焼成して触媒を得た。これを繰り返すことで所定の触媒量を得た。

【0089】下流側触媒は、実施例1と同じ触媒を用いた。

【0090】チャンバーAにおいて、シェル側に硝酸カリウム50重量%、亜硝酸ナトリウム50重量%からなる熱媒を、下部から上部へ、入口温度270℃で270m<sup>3</sup>/hの軸流ポンプで循環させた。上部および下部の環状導管の開口部の数はそれぞれ50個であった。そのさい、T<sub>1</sub>=220℃、T<sub>2</sub>=270℃、W<sub>1</sub>=9.7m<sup>3</sup>/h、W<sub>2</sub>=2700m<sup>3</sup>/hであった。

【0091】また、チャンバーBにおいて、シェル側に硝酸カリウム50重量%、亜硝酸ナトリウム50重量%からなる熱媒を、下部から上部へ、入口温度315℃で3800m<sup>3</sup>/hの軸流ポンプで循環させた。上部および下部の環状導管の開口部の数はそれぞれ50個であった。そのさい、T<sub>1</sub>=220℃、T<sub>2</sub>=305℃、W<sub>1</sub>=48m<sup>3</sup>/h、W<sub>2</sub>=3800m<sup>3</sup>/hであった。

【0092】同一高さにおける熱媒水平方向の温度差最大値は2℃であった。反応の結果、プロピレン反応率は9.7.3%、アクリル酸選択率は9.0.5%であった。

## 【0093】

【表2】

	実施例2	比較例2
反応管 長さ／ピッチ* (mm)	6500/38	←
反応管 内径／外径 (mm)	25/29	←
反応管 本数	6369	←
反応器 腔径 (mm)	3400	←
中空径 (mm)	500	←
穴あき円板型邪魔板径 (mm)	1300	←
円板型邪魔板径 (mm)	3000	←
循環通路 数	3	0
循環通路幅 (mm)	50	0

【0094】\*) 正三角形配列

比較例2

循環通路がない以外は、実施例2と同じ反応器、同一条件で実施した。

【0095】同一高さにおける熱媒水平法温度差の最大値は5°Cであった。

【0096】反応の結果、プロピレン反応率は97.1%、アクリル酸選択率は89.0%であった。

【0097】

【発明の効果】本発明によれば、反応器の中央部と外周部との間に循環通路を設けることにより、反応器内部の熱媒温度を偏りを抑制し、目的生成物の収率を向上させることができる。

【0098】本発明の反応器を用いれば、熱媒の温度分布の偏りを抑制できるので、特に(メタ)アクリル酸および/または(メタ)アクロレインの製造方法の製造の好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の多管式反応器を示す概略説明図である。

【図2】本発明の反応器の一例を説明するための概略断面図である。

【図3】本発明の環状導管の開口部の一例を説明するための概略説明図である。

【図4】図2で示される III-III に沿う反応器における循環通路の概略説明図である。

【図5】本発明のその他の反応器の一例を説明するための概略断面図である。

【図6】ガス排出用導管の配設例を示す一部破断した断面図である。

【図7】(a)および(b)はガス排出用導管の形状例を示す説明図である。

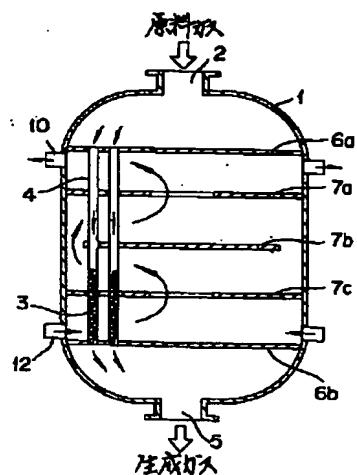
【図8】本発明の2チャンバー式接触気相酸化反応器の縦断面の一例の説明図である。

【図9】図8において、1本の反応管に関する触媒の充填例の一例を示す概略断面図である。

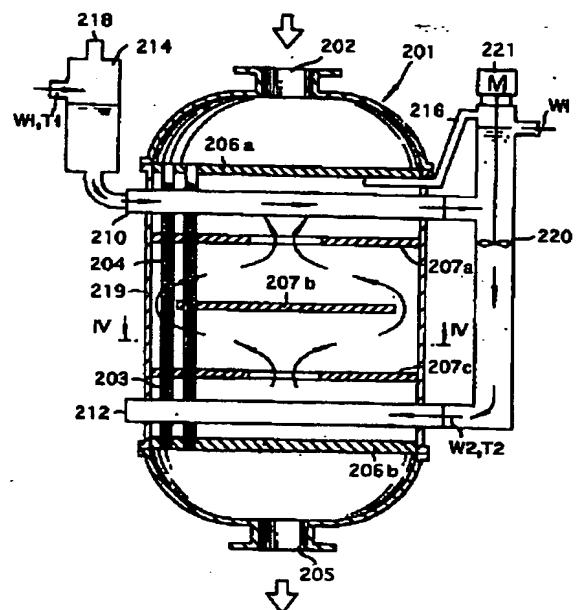
【符号の説明】

- 1、201、401、501、801反応器
- 2、202、502原料ガス導入口
- 3、203、503触媒
- 4、204、404、504、804、904反応管
- 5、205、505生成ガス排出口
- 6a、206a、506a、606a、706a、807a 上部管板
- 6b、206b、506b、807b 下部管板
- 7a、207a、507a、817a、817b 穴あき円板(邪魔板)
- 7b、207b、407b、507b、818a、818b 円板(邪魔板)
- 7c、207c、507c、819a、819b 穴あき円板(邪魔板)
- 808、908中間管板
- 10、210、310、510、809a、809b 上部環状導管
- 12、212、512、810a、810b 下部環状導管
- 214気液分離器
- 814受器
- 431a、431b、431c 循環通路
- 540熱媒排出装置
- 541熱媒排出口
- 542熱媒排出ポート

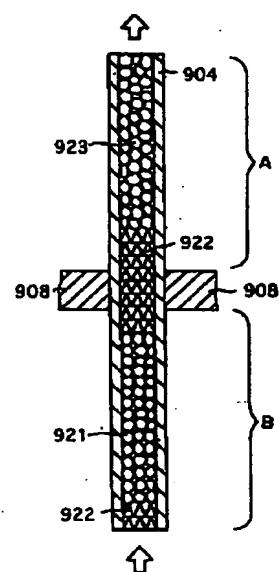
【図1】



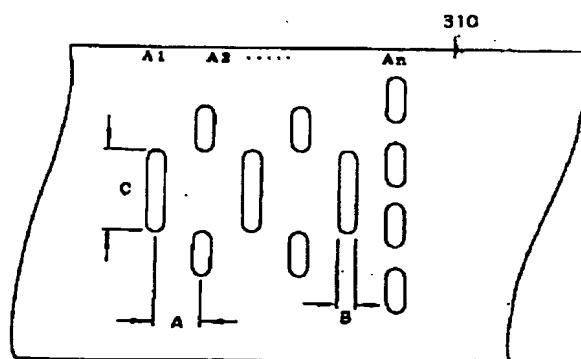
【図2】



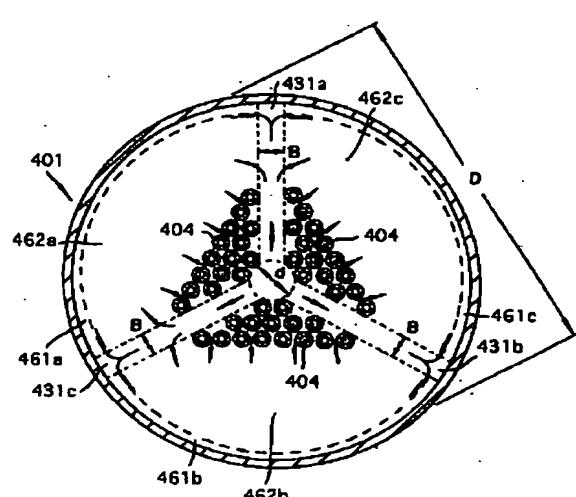
【図9】



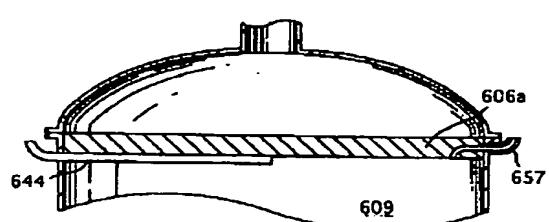
【図3】



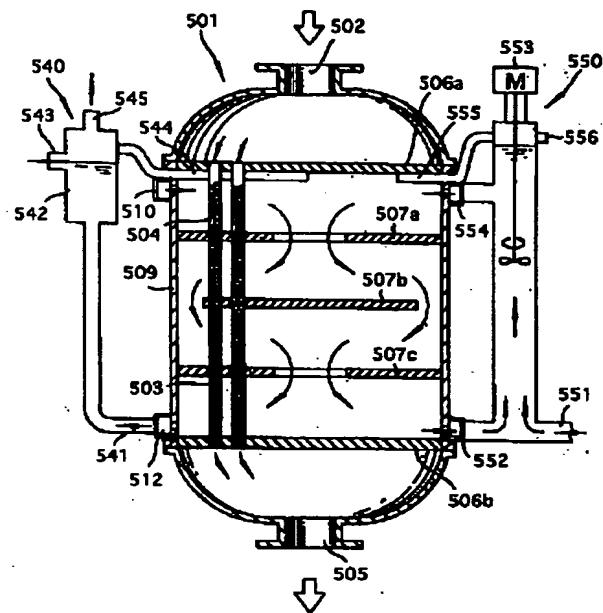
【図4】



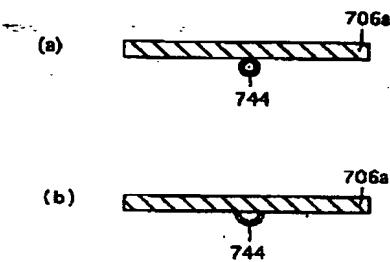
【図6】



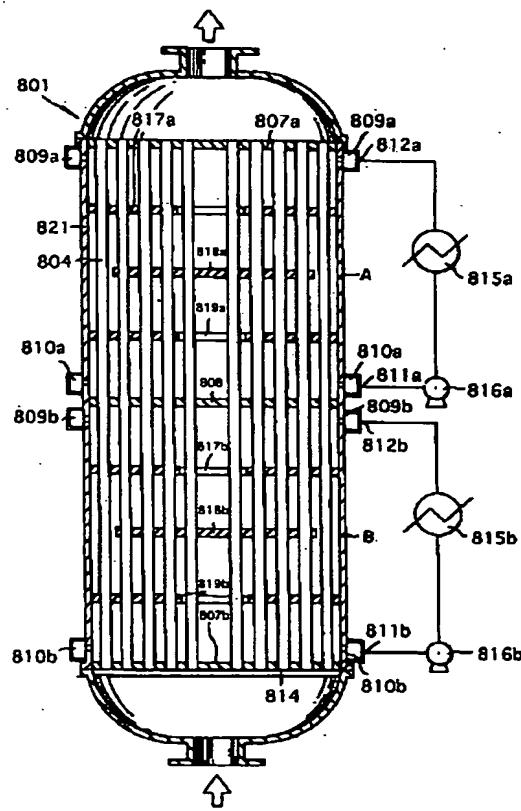
【図5】



[図 7]



[図8]



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 C	45/35	C 0 7 C	45/35
	47/22		47/22
			C
51/225		51/225	
51/235		51/235	
57/05		57/05	G

(72)発明者 北浦、正次  
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の  
1 株式会社日本触媒内

(72)発明者 百々 治  
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の  
1 株式会社日本触媒内  
(72)発明者 谷本 道雄  
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の  
1 株式会社日本触媒内